

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GUIDO SARTORI, ALBERTO VALVASSORI, SEBASTIANO  
FAINA

## Terpolimerizzazione etilene-propilene-diciclopentadiene

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.6, p. 565–574.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1963\\_8\\_35\\_6\\_565\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_6_565_0)>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

*SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica macromolecolare.** — *Terpolimerizzazione etilene-propilene-diciclopentadiene* <sup>(\*)</sup>. Nota di GUIDO SARTORI, ALBERTO VALVASSORI e SEBASTIANO FAINA, presentata <sup>(\*\*)</sup> dal Socio G. NATTA.

#### INTRODUZIONE.

L'impiego del diciclopentadiene (I) <sup>(1)</sup> nella copolimerizzazione con etilene e propilene, allo scopo di ottenere terpolimeri insaturi, vulcanizzabili con mescole a base di zolfo e acceleranti, è già noto <sup>(2)</sup>. In questa comunicazione viene mostrato che il diciclopentadiene copolimerizza con le  $\alpha$ -olefine mediante apertura del doppio legame facente parte del sistema biciclo [2, 2, 1] eptenico, lasciando l'altro a disposizione per la vulcanizzazione, senza rottura del sistema bicicloeptenico.

Negli spettri IR dei terpolimeri etilene-propilene-diciclopentadiene sono infatti presenti bande attribuibili alla presenza di unità monomeriche generate per apertura del doppio legame in posizione 9-10.

La polimerizzazione 9-10 del diciclopentadiene ha trovato conferma dallo studio del comportamento nella terpolimerizzazione con etilene e propilene di altri monomeri contenenti il sistema bicicloeptenico.

Sono stati impiegati come termonomeri il norbornene (biciclo [2, 2, 1] eptene-2) e il norbornadiene (biciclo [2, 2, 1] eptadiene-2-5).

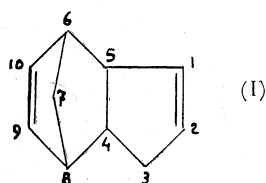
Ambedue questi monomeri copolimerizzano, nelle condizioni da noi usate, per apertura di un doppio legame, a differenza di quanto avviene nella omopolimerizzazione, in cui si ha rottura del sistema bicicloeptenico e formazione di doppi legami nella catena principale.

Solo i terpolimeri con norbornadiene risultano quindi insaturi e vulcanizzabili con mescole a base di zolfo e acceleranti.

(\*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano e l'Istituto Ricerche della Divisione Petrolchimica, Soc. Montecatini - Milano.

(\*\*) Nella seduta del 14 dicembre 1963.

(1) La numerazione adottata è:



confrontare K. ALDER, G. STEIN, «Ann.», 496, 204 (1932).

(2) Brev. inglese 880 904 (Dunlop) pr. G. B. 17.6.57.

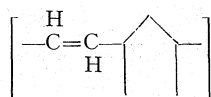
Per confermare che la copolimerizzazione del dicitlopentadiene avviene mediante apertura del doppio legame facente parte del sistema endometilenico si sono preparati terpolimeri dell'etilene e del propilene con 1-2 diidrodicitlopentadiene. Essi sono risultati completamente saturi e non vulcanizzabili con mescole a base di zolfo e acceleranti.

In questa comunicazione viene infine descritta l'influenza della concentrazione del dicitlopentadiene sul processo di terpolimerizzazione e sulle proprietà dei prodotti ottenuti e dei loro vulcanizzati.

#### TERPOLIMERIZZAZIONE DEL NORBORNENE E DEL NORBORNADIENE CON ETILENE E PROPILENE.

In nostri precedenti lavori<sup>(3,4)</sup> abbiamo mostrato che i migliori sistemi catalitici per la preparazione di copolimeri etilene-propilene e di terpolimeri di questi monomeri con dieni si ottengono da composti alluminioalchilici e composti di vanadio solubili in idrocarburi. Noi abbiamo quindi esaminato il comportamento del norbornene e del norbornadiene nella omopolimerizzazione e nella terpolimerizzazione in presenza di tali sistemi catalitici.

Truett e coll.<sup>(5)</sup> hanno già mostrato che il norbornene omopolimerizza, in presenza del sistema catalitico ottenuto da litioalluminotetraeptile e tetracloruro di titanio, fornendo prodotti insaturi. Nello spettro infrarosso dei polinorborneni ottenuti dai detti Autori è presente la banda a  $964\text{ cm}^{-1}$ , attribuita alla presenza di doppi legami trans. L'intensità di tale banda varia al variare del rapporto Al/Ti impiegato nella preparazione del catalizzatore. Precisamente, se tale rapporto è inferiore all'unità, la banda a  $964\text{ cm}^{-1}$  è meno intensa che nel caso in cui esso è maggiore dell'unità. La presenza della banda a  $964\text{ cm}^{-1}$  è stata spiegata da Truett e coll. con l'ipotesi di una rottura del sistema bicicloptenico, con formazione di unità monomeriche di tipo (II).



(II)

Noi abbiamo verificato che, anche impiegando altri catalizzatori agenti con meccanismo anionico coordinato, preparati da composti di vanadio

(3) G. NATTA, G. SARTORI, A. VALVASSORI, G. MAZZANTI, G. CRESPI, «Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner», *41*, 103 (1962).

(4) G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, Lavoro presentato al Meeting of the Division of Rubber Chemistry of the Am. Chem. Soc., Toronto 8-10 maggio 1963; G. NATTA, G. MAZZANTI, G. CRESPI, A. VALVASSORI, G. SARTORI, Lavoro presentato al 15° Congresso Internazionale delle Materie Plastiche e Simposio sugli Elastomeri, Torino 27-29 settembre 1963.

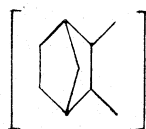
(5) W. L. TRUETT, D. R. JOHNSON, I. M. ROBINSON, B. A. MONTAGUE, «J. Am. Chem. Soc.», *82*, 2337 (1960).

solubili in idrocarburi e composti alluminioalchilici (ad esempio  $\text{VCl}_4 + \text{Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , vanadio triacetilacetato +  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ), i polinorborneni ottenuti forniscono spettri infrarossi nei quali è presente la banda a  $964\text{ cm}^{-1}$ .

Invece, se il norbornene viene terpolimerizzato con etilene e propilene in presenza di questi ultimi sistemi catalitici, preparati da composti di vanadio solubili in idrocarburi, i terpolimeri che si ottengono sono privi di insaturazioni. Terpolimeri da noi preparati e contenenti dal 10 al 20% in peso di questo monomero, determinato usando norbornene radioattivo, risultano completamente saturi all'esame mediante spettrografia infrarossa e non vulcanizzabili con mescole a base di zolfo e acceleranti.

Per accertare la presenza di doppi legami di tipo trans nei terpolimeri a base di etilene e propilene, è necessario tenere presente che già i copolimeri binari etilene propilene presentano una banda nella zona di  $965\text{ cm}^{-1}$ , dovuta alle unità propileniche. Quindi, per potere determinare la presenza di doppi legami di tipo trans, occorre sottrarre dall'intensità della banda a circa  $965\text{ cm}^{-1}$  il contributo dovuto alle unità propileniche, determinabile dall'esame di un copolimero binario etilene-propilene avente lo stesso contenuto di propilene.

L'unità monomerica generata per copolimerizzazione del norbornene è quindi del tipo (III)



(III)

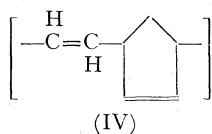
Questa diversità di comportamento del norbornene nella copolimerizzazione rispetto alla omopolimerizzazione non è dovuta solo a ragioni steriche. Infatti, in particolari condizioni, noi siamo riusciti <sup>(6)</sup> ad ottenere polinorborneni completamente saturi, formati da unità monomeriche di tipo (III) generate per apertura del doppio legame, in cui erano assenti le unità monomeriche di tipo (II) generate per apertura del sistema bicicloepitenico

Si deve quindi pensare che le diversità di concatenamento delle unità monomeriche siano dovute oltre a fattori sterici anche a fattori cinetici connessi con l'esistenza di diversi tipi di centri attivi nei catalizzatori.

Nel caso del norbornadiene, esperienze di omopolimerizzazione da noi effettuate hanno mostrato che, impiegando sia catalizzatori del tipo di quelli usati da Truett e coll. (ad esempio  $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$ ), sia catalizzatori preparati da alogenuri di vanadio (ad esempio  $\text{VCl}_4 + \text{Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$ ,  $\text{VCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ) si ottengono polinorbornadieni nel cui spettro infrarosso è presente la banda a  $964\text{ cm}^{-1}$ . Questo indica probabilmente che la polimerizzazione avviene almeno in parte per rottura del sistema bicicloepitenico, ana-

(6) G. SARTORI, F. CIAMPELLI, N. CAMELI, «Chim. e Ind.», 45, 1478 (1963).

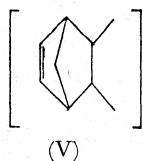
logamente a quanto si verifica nella polimerizzazione del norbornene, con formazione di unità monomeriche di tipo (IV).



Se invece il norbornadiene viene terpolimerizzato con etilene e propilene, in presenza di sistemi catalitici agenti con meccanismo anionico coordinato e preparati da composti di vanadio solubili in idrocarburi (ad esempio  $VCl_4 + Al(n-C_6H_{13})_3$ , vanadio triacetilacetato  $+ Al(C_2H_5)_2Cl$ ), si ottengono terpolimeri privi di doppi legami trans. Nello spettro IR di questi terpolimeri la banda a  $964\text{ cm}^{-1}$  risulta infatti attribuibile soltanto alle unità propileniche presenti, senza ulteriori contributi da parte di eventuali doppi legami di tipo trans.

L'assenza di unità monomeriche del tipo (IV) è confermata anche dalla mancanza della banda nell'intorno di  $1620\text{ cm}^{-1}$ , attribuibile a un doppio legame presente in un anello a 5 atomi di carbonio, privo di tensione (7).

Le sole insaturazioni presenti nei terpolimeri etilene-propilene-norbornadiene risultano essere quelle dovute al doppio legame residuo presente nel sistema bicicloeptenico (banda a  $1574\text{ cm}^{-1}$ ). Questo porta a concludere che l'unità monomerica presente è di tipo (V) formata per apertura di un doppio legame del norbornadiene:



#### TERPOLIMERIZZAZIONE ETILENE-PROPILENE-DICICLOPENTADIENE.

a) *Struttura della unità monomerica generata dal diciclopentadiene nella terpolimerizzazione.*

L'esame mediante spettrografia infrarossa dei terpolimeri etilene-propilene-diciclopentadiene, ottenuti da composti alluminio alchilici e composti di vanadio solubili in idrocarburi (ad esempio  $Al(n-C_6H_{13}) + VCl_4$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl + VCl_4$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl +$  Vanadio triacetilacetato), conferma che, in analogia con quanto prima verificato nel caso del norbornene e del norbornadiene, la polimerizzazione ha luogo per apertura del doppio legame presente nel sistema endometilenico. Negli spettri IR di questi terpolimeri è infatti presente (ved. fig. 1) una banda di assorbimento a  $1613\text{ cm}^{-1}$ , caratteristica

(7) P. R. SCHLEYER, M. M. DONALDSON, « J. Am. Chem. Soc. », 73, 5702 (1956); M. M. DONALDSON, Ph. D. Thesis, Princeton University, 1960.

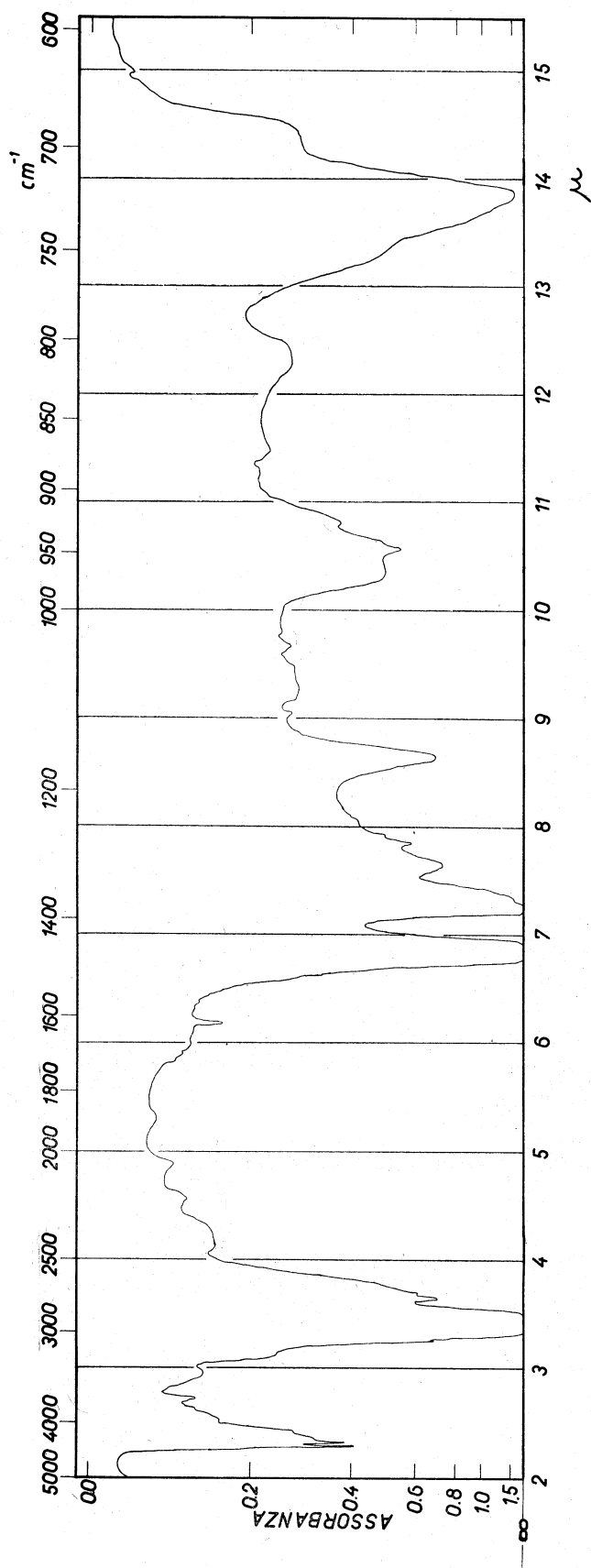


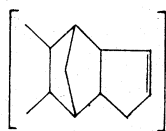
Fig. 1. - Spettro IR tra 2 e 15 micron di un terpolimero etilene-propilene-diciclopentadiene contenente circa il 5% in peso di diciclopentadiene.

di un doppio legame in un anello a cinque atomi di carbonio condensato in posizione endo con un sistema bicicloeptenico <sup>(7)</sup>, mentre è assente la banda a 1574 cm<sup>-1</sup>, caratteristica del doppio legame del sistema bicicloeptenico <sup>(7)</sup>. Questo porta ad escludere la presenza di unità monomeriche generate per apertura del doppio legame del sistema ciclopentanico (e quindi la polimerizzazione 1-2 del diciticlopentadiene) e concorda con quanto già affermato da altri Autori <sup>(8)</sup> circa la maggior reattività in copolimerizzazione del doppio legame 9-10 rispetto a quello in posizione 1-2.

La presenza di unità monomeriche del diciticlopentadiene polimerizzate per rottura del sistema bicicloeptenico può essere esclusa dall'esame della banda a 964 cm<sup>-1</sup> presente nello spettro IR. Essa risulta dovuta soltanto alla presenza di unità propileniche, senza contributi di eventuali doppi legami di tipo trans. Un'ulteriore conferma della assenza di unità monomeriche generate per rottura del sistema bicicloeptenico è stata da noi ottenuta copolimerizzando l'etilene e il propilene con 1-2 diidrodiciticlopentadiene <sup>(9)</sup>. I prodotti ottenuti sono risultati saturi e non vulcanizzabili con mescole a base di zolfo e acceleranti.

La diversità di comportamento nei riguardi della vulcanizzazione dei terpolimeri etilene-propilene-1-2-diidrodiciticlopentadiene rispetto a quelli contenenti diciticlopentadiene è analoga a quella sopra riscontrata tra terpolimeri etilene-propilene-norbornene ed etilene-propilene-norbornadiene.

L'unità monomerica generata per copolimerizzazione del diciticlopentadiene è quindi del tipo (VI).



(VI)

b) *Influenza della concentrazione del diciticlopentadiene sulla terpolimerizzazione e sulle proprietà dei terpolimeri.*

Eseguendo esperienze di terpolimerizzazione con concentrazioni crescenti di diciticlopentadiene si ottengono terpolimeri a tenori di insaturazioni crescenti. Questo è confermato anche dall'aumento dei moduli dei prodotti vulcanizzati. La velocità di terpolimerizzazione si abbassa notevolmente all'aumentare della concentrazione del diciticlopentadiene (ved. Tabella I e II).

(8) E. K. GLADDING, B. S. FISHER, J. W. COLLETTE, « Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop », *1*, 65 (1962).

(9) H. A. BRUSON, T. W. RIENER, « J. Am. Chem. Soc. », *67*, 723 (1945); G. T. YOUNGBLOOD, P. WILDER, « J. Org. Chem. », *21*, 1436 (1956).



TABELLA I.

*Influenza di concentrazioni crescenti di dicitlopentadiene (DCP) sulla terpolimerizzazione con etilene e propilene e sulle proprietà dei vulcanizzati.*

T = -20 °C; P = 1 ata; solvente: *n*-eptano, cm<sup>3</sup> 230; rapporto molare C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in fase gassosa = 2; catalizzatore ottenuto da 2,5 millimoli di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl e 0,5 millimoli di VCl<sub>4</sub>.

CONDIZIONI SPERIMENTALI		TERPOLIMERO		PROPRIETÀ DEI VULCANIZZATI (*)		
DCP cm <sup>3</sup>	durata minuti	g	% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in peso	carico di rottura, kg/cm <sup>2</sup>	allungamento a rottura, %	modulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup>
0,5	4	17	62	48	320	45
0,75	5,5	19	64	103	320	95
1	6	13	61	155	380	120
1,25	4	10,5	63	161	300	161
1,5	3,5	4,5	60	201	300	201

(\*) Mescola (parti in peso): terpolimero 100, 2-2'-metilen-bis (4-metil-6-*t*-butilfenolo) 0,5, ossido di zinco 5, nero-fumo HAF 50, mercaptobenzotiazolo 0,5, tetrametiluramedisolfuro 1, zolfo 2. Vulcanizzazione effettuata a 150 °C, per 60 minuti.

TABELLA II.

*Influenza di concentrazioni crescenti di dicitlopentadiene (DCP) sulla terpolimerizzazione con etilene e propilene e sulle proprietà dei vulcanizzati.*

T = -20 °C; P = 1 ata; solvente: *n*-eptano, cm<sup>3</sup> 230; rapporto molare C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in fase gassosa = 4; catalizzatore ottenuto da 7 millimoli di alluminiodietilmonocloruro e 1,4 millimoli di triacetilacetato di vanadio.

CONDIZIONI SPERIMENTALI		TERPOLIMERO		PROPRIETÀ DEI VULCANIZZATI (*)			
DCP cm <sup>3</sup>	durata minuti	g	% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in peso	carico di rottura, kg/cm <sup>2</sup>	allungamento a rottura, %	modulo al 300%, kg/cm <sup>2</sup>	modulo al 100%, kg/cm <sup>2</sup>
1	8,5	18	68	102	340	90	26
1,10	8	15	63	162	340	138	32
1,25	7	7,5	60	218	240	—	58
1,5	9	6	70	184	260	—	40

(\*) Mescola (parti in peso): terpolimero 100; 2-2'-metilen-bis (4-metil-6-*t*-butilfenolo) 0,5, ossido di zinco 5, nero-fumo HAF 50, mercaptobenzotiazolo 0,5, tetrametiluramedisolfuro 1, zolfo 2. Vulcanizzazione effettuata a 150 °C per 60 minuti.

Analogamente a quanto osservato nel caso della terpolimerizzazione etilene-propilene-cicloottadiene 1-5<sup>(4)</sup> noi abbiamo constatato che nella terpolimerizzazione con dicitlopentadiene, a parità di tutti gli altri fattori (e quindi a parità di rapporto molare etilene-propilene in fase reagente), all'aumentare della concentrazione della diolefina si ha un aumento del rapporto etilene/propilene nel copolimero (ved. Tabella III).

TABELLA III.

*Influenza della concentrazione del dicitlopentadiene (DCP) sulla reattività relativa dell'etilene e del propilene.*

T = -10°C; P = 1 ata; solvente: *n*-eptano, cm<sup>3</sup> 230; rapporto molare C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in fase gassosa = 2; catalizzatore ottenuto da 1 millimole di Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl e 0,2 millimoli di VCl<sub>4</sub>.

CONDIZIONI SPERIMENTALI		TERPOLIMERO		
DCP, cm <sup>3</sup>	durata, minuti	g	% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in peso	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (*) in peso
0	3	10	60	40
0,5	4,5	11	49	47,4
1	6	6	48	49,1
1,5	4,5	7	38	52,1
3	6,5	3	—	75,5

(\*) Determinato per via radiochimica.

Una così marcata influenza non può essere giustificata soltanto in base a considerazioni di ordine cinetico, per esempio, ammettendo che, per ragioni steriche, non possono mai verificarsi i processi di addizione che portano a concatenamenti diretti tra due unità di dicitlopentadiene e tra una unità di dicitlopentadiene e una di propilene.

Si deve piuttosto ammettere che l'influenza notata sia dovuta ad una interazione (ad esempio complessazione) del dicitlopentadiene con il catalizzatore.

#### VELOCITÀ DI VULCANIZZAZIONE DEI TERPOLIMERI ETILENE-PROPILENE-DICICLOPENTADIENE.

Può essere interessante esaminare i terpolimeri oggetto della presente comunicazione dal punto di vista della velocità di vulcanizzazione.

Il grado di reticolazione viene di solito misurato mediante il rilevamento dei moduli (al 200% o al 300%) del vulcanizzato. Come già rilevato in nostre

precedenti comunicazioni <sup>(4)</sup>, se si assume come 100 il valore massimo raggiunto dal modulo entro 240 minuti di vulcanizzazione, e su questa base si calcolano i valori del modulo per diversi tempi di vulcanizzazione, si ottiene una curva che fornisce un'indicazione della velocità di vulcanizzazione indipendentemente dal grado di insaturazione del terpolimero di partenza.

In fig. 2 vengono confrontati i valori dei moduli relativi al 300% di diversi elastomeri in funzione del tempo di vulcanizzazione a 150°C a parità

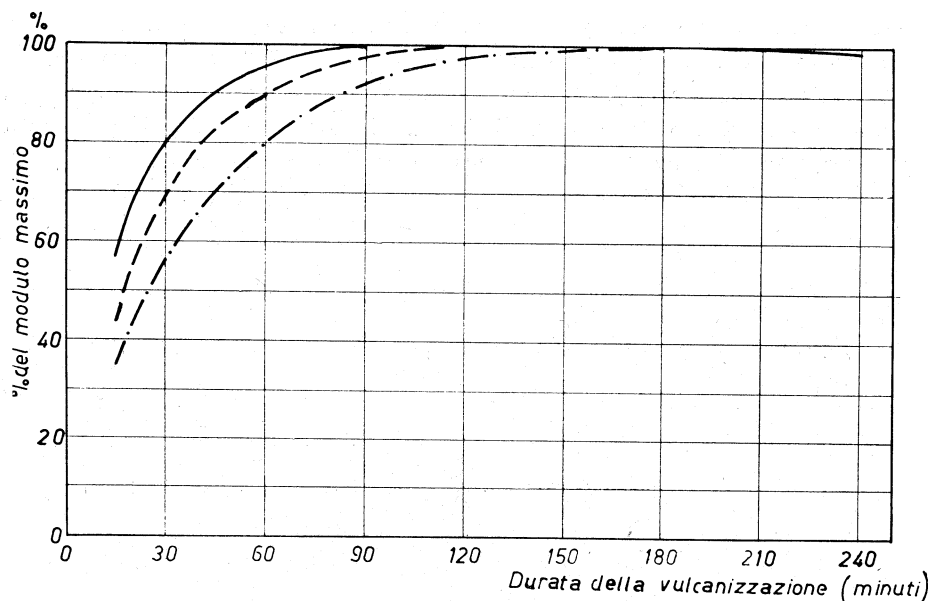


Fig. 2. - Confronto tra le velocità di vulcanizzazione di tre elastomeri sintetici.

- Terpolimero etilene-propilene-cis-cis-cicloottadiene 1-5.
- · - Terpolimero etilene-propilene-diciclopentadiene.
- - - Gomma butile 217.

Miscela (parti in peso): elastomero 100, acido stearico 1, ossido di zinco 5, circosol 2XH 5, nerofumo HAF 50, zolfo 1,5, tetrametiltiurammonosolfuro 1,5, mercaptobenzotiazolo 0,5.  
Vulcanizzazione effettuata a 150°C.

di miscela di vulcanizzazione. Dalla figura risulta chiaramente che la velocità di vulcanizzazione del terpolimero con diciclopentadiene è inferiore a quella degli altri elastomeri sintetici. Nel caso del terpolimero con cicloottadiene il modulo massimo è raggiunto in 90 minuti, e 90% di tale valore viene raggiunto in 45 minuti. Nel caso della gomma butile si ha vulcanizzazione completa dopo 120 minuti, e per il 90% dopo 60 minuti. Infine, nel caso del terpolimero con diciclopentadiene, occorrono 240 minuti per raggiungere il valore 100 del modulo relativo, e 80 minuti per raggiungere il valore 90.

## CONCLUSIONI.

I monomeri (monoolefinici o diolefinici) contenenti il sistema bicyclo [2, 2, 1] eptenico copolimerizzano con etilene e propilene per apertura di un doppio legame facente parte del sistema endometilenico, senza rottura del sistema bicycloeptenico stesso. Quindi solo i monomeri diolefinici forniscono terpolimeri insaturi.

La velocità della terpolimerizzazione etilene-propilene-diciclopentadiene e le reattività relative dell'etilene e del propilene risultano influenzate dalla concentrazione del diciclopentadiene presente in fase liquida reagente.

La velocità di vulcanizzazione dei terpolimeri etilene-propilene-diciclopentadiene risulta inferiore a quella di altri elastomeri sintetici (gomma, butile, terpolimeri etilene-propilene-cis-cis-cicloottadiene 1-5).